

+

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Januar 2003 (23.01.2003)**

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/006594 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 3/37, 1/66

[DE/DE]; In den Weiden 61, D-42799 Leichlingen (DE).
NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185,
D-40591 Düsseldorf (DE). KESSLER, Arnd [DE/DE];
Am Borsberg 44, 51375 Leverkusen (DE). DREJA,
Michael [DE/DE]; Weyertal 106, D-50931 Köln (DE).
MÜLLER, Sven [DE/DE]; Greifswalderstr. 24, D-47268
Duisburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07139

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juni 2002 (28.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK,
UA, US, ZA.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 33 137.1 7. Juli 2001 (07.07.2001) DE
101 53 554.6 30. Oktober 2001 (30.10.2001) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SUNDER, Matthias [DE/FR]; 24, rue du Barillier, F-77780 Bourron-Marlotte (FR). BAYERSDÖRFER, Rolf [DE/DE]; Am Nettchesfeld 17, D-40589 Düsseldorf (DE). RICHTER, Bernd

(54) Title: AQUEOUS "3 IN 1" DISH WASHER AGENT

A1

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE "3IN1"-GESCHIRRSPÜLMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a liquid, aqueous machinable dish washer agent, which is known as a "3 in 1" product combining the customary cleaning, rinsing and salt replacement functions in one. Said agent contains 20 - 50 wt. % of one or more water-soluble builders, 0.1 - 70 wt. % of copolymers made from unsaturated carboxyl acids, monomers containing groups of sulphonic acid and, optionally, additional ionic or non-ionic monomers, in addition to 5 - 30 wt. % of non-ionic surfactant(s).

(57) Zusammenfassung: Es werden flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel vorgeschlagen, welche als sogenannte "3in1"-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen. Diese enthalten 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe, 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren sowie 5 bis 30 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e).

WO 03/006594

„Wässrige „3in1“-Geschirrspülmittel“

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Mittel zum Reinigen von Geschirr in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine. Insbesondere betrifft die Erfindung wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel zum maschinellen Geschirrspülen.

Maschinelle Geschirrspülmittel für den Haushaltsgebrauch werden üblicherweise in Form von Pulvern oder in neuerer Zeit auch Formkörpern (Tabletten) angeboten. Die Angebotsform einer Flüssigkeit hat auf diesem Sektor bislang nur eine untergeordnete Bedeutung im Markt erlangt. Gegenüber den festen Angebotsformen weisen Flüssigkeiten allerdings Vorteile bei der Dosierung und nicht zu unterschätzende ästhetische Produktvorteile auf, die diese Angebotsform interessant machen. So existiert auch ein breiter Stand der Technik sowohl zu nichtwässrigen, zumeist lösungsmittelbasierten als auch zu wässrigen Geschirreinigungsmitteln für das Spülen von Geschirr in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine.

So beschreibt die DE 20 29 598 flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen, welche 14 bis 35 Gew.-% Natriumtripolyphosphat, 0,1 bis 50 Gew.-% eines Kalium- und/oder Ammoniumsalzes einer anorganischen oder organischen Säure, Wasser sowie optional Tenside, Lösungsvermittler, Sequestrierungsmittel, Persalze und andere Inhaltsstoffe enthält.

Linear-viskoelastische Reinigungsmittelzusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen werden auch in der europäischen Patentanmeldung EP 446 761 (Colgate) beschrieben. Die hierin offenbarten Zusammensetzungen enthalten bis zu 2 Gew.-% einer langkettigen Fettsäure bzw. eines Salzes hiervon, 0,1 bis 5 Gew.-% Tensid, 5 bis 40 Gew.-% wasserlöslichen Builder sowie bis zu 20 Gew.-% Chlorbleichmittel und einen Polycarboxylat-Verdicker enthalten, wobei das Verhältnis von Kalium- zu Natriumionen in den Zusammensetzungen 1:1 bis 45:1 betragen soll.

Maschinelle Geschirrspülmittel in Form klarer, durchscheinender Gele werden in der europäischen Patentanmeldung EP 439 878 (Union Camp Corp.) offenbart. Die hierin

offenbarten Zusammensetzungen enthalten ein Polyacrylat-Verdickungsmittel, das mit Wasser eine Gelmatrix bildet, Tensid, Bleichmittel, einen Builder und Wasser.

Gelförmige maschinelle Geschirrspülmittel werden auch in der europäischen Patentanmeldung EP 611 206 (Colgate) beschrieben. Diese Zusammensetzungen enthalten 1 bis 12 Gew.-% eines flüssigen Niotensids, 2 bis 70 Gew.-% Builder, sowie Enzyme und ein Stabilisierungssystem, das aus quellenden Substanzen und Hydroxypropylcellulose zusammengesetzt ist.

Viskoselastische, thixotrope Geschirreinigungsmittel mit 0,001 bis 5 Gew.-% Tensid sowie Enzymen und einem Enzymstabilisierungssystem aus Borsäure und Polyhydroxyverbindungen werden in der internationalen Patentanmeldung WO93/21299 (Procter & Gamble) beschrieben. Die hier offenbarten Mittel enthalten ebenfalls 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Verdickungsmittel.

An maschinell gespültes Geschirr werden heute häufig höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weiße, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

Um glasklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher heute mit Erfolg Klarspüler ein. Der Zusatz von Klarspüler am Ende des Spülprogramms sorgt dafür, daß das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, so daß die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und makellos glänzend sind.

Das maschinelle Reinigen von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen umfaßt üblicherweise einen Vorspülgang, einen Hauptspülgang und einen Klarspülgang, die von Zwischenspülgängen unterbrochen werden. Bei den meisten Maschinen ist der Vorspülgang für stark verschmutztes Geschirr zuschaltbar, wird aber nur in Ausnahmefällen vom Verbraucher gewählt, so daß in den meisten Maschinen ein Hauptspülgang, ein Zwischenspülgang mit reinem Wasser und ein Klarspülgang durchgeführt werden. Die Temperatur des Hauptspülgangs variiert dabei je nach Maschinentyp und Programmstufenauswahl zwischen 40 und 65°C. Im Klarspülgang werden aus einem Dosiertank in der Ma-

schine Klarspülmittel zugegeben, die üblicherweise als Hauptsbestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche Klarspüler liegen in flüssiger Form vor und sind im Stand der Technik breit beschrieben. Ihre Aufgabe besteht vornehmlich darin, Kalkflecken und Beläge auf dem gereinigten Geschirr zu verhindern.

Diese sogenannten „2in1“-Produkte führen zu einer Vereinfachung der Handhabung und nehmen dem Verbraucher die Last der zusätzlichen Dosierung zweier unterschiedlicher Produkte (Reiniger und Klarspüler) ab. Dennoch sind zum Betrieb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine in Zeitabständen zwei Dosievorgänge erforderlich, da nach einer bestimmten Anzahl von Spülvorgängen das Regeneriersalz im Wasserenthärtungssystem der Maschine nachgefüllt werden muß. Diese Wasserenthärtungssysteme bestehen aus Ionenaustauscherpolymeren, welche das der Maschine zulaufende Hartwasser entarten und im Anschluß an das Spülprogramm durch eine Spülung mit Salzwasser regeneriert werden.

Produkte, welche als sogenannte „3in1“-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen, sind jüngst im Stand der Technik beschrieben. Diese Produkte sind aber nur als Festkörper (Tabletten) verfügbar.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein gießbares und damit leicht und mengenmäßig frei dosierbares Produkt bereitzustellen, das pro Anwendung nur einmal dosiert werden muß, ohne daß auch nach einer höheren Anzahl von Spülzyklen die Dosierung eines anderen Produkts und damit ein zweifacher Dosievorgang notwendig würde. Es sollte ein flüssiges bis gelartiges Produkt bereitgestellt werden, das zusätzlich zum „eingebauten Klarspüler“ das Auffüllen des Regeneriersalzbehälters überflüssig macht und damit die Handhabung weiter vereinfacht. Dabei sollte die Leistung des Produkts das Leistungsniveau herkömmlicher Dreiproduktdosierungen (Salz-Reiniger-Klarspüler) bzw. neuartiger Zweiproduktdosierungen („2in1“-Reiniger-Klarspüler) erreichen oder übertreffen. Dabei sollten die bereitzustellenden Produkte bezüglich möglichst vieler Eigenschaften herkömmlichen Mitteln überlegen sein. Insbesondere die bei vielen gießfähigen Produkten auftretende Dichotomie - Vorteile bei bestimmten Eigenschaften (Fließfähigkeit, Restentleerbarkeit, ansprechendes Produktaussehen usw.) gehen mit Nachteilen bei anderen Eigenschaften (Absetzverhalten, Lagerstabilität, Leistungsfähigkeit usw.) einher - sollte überwunden werden. Es bestand daher

auch die Aufgabe, Mittel bereitzustellen, die vorteilhafte rheologische Eigenschaften (Fließfähigkeit, Restentleerbarkeit usw.), vorteilhafte Produktcharakteristik (Aussehen, Reinigungskraft, Lagerstabilität usw.) und eine technisch problemlos zu realisierende und kostengünstig durchzuführende Herstellung miteinander kombinieren.

Es wurde nun gefunden, daß sich gießbare maschinelle Geschirrspülmittel mit den vorstehend genannten positiven Eigenschaften auf der Basis von Wasser als Lösungsmittel formulieren lassen, wenn diese Mittel bestimmte Sulfonsäuregruppen-haltige Polymeren sowie nichtionische Tenside enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher in einer ersten Ausführungsform flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

- a) 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe,
- b) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus
 - i) ungesättigten Carbonsäuren
 - ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
 - iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren
- c) 5 bis 30 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e).

Als Inhaltsstoff a) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel einen oder mehrere wasserlösliche Gerüststoffe. Wasserlösliche Gerüststoffe werden in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vor allem zum Binden von Calcium und Magnesium eingesetzt. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung bevorzugt in Mengen von 22,5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 27,5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, zugegen sind, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Natrium- und Kaliumsilikate. Für die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden bevorzugt Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und silikatische Builder aus der Klasse der Alkalidisilikate eingesetzt. Generell sind bei den Alkalimetallsalzen die Kaliumsalze den Natriumsalzen vorzuziehen, da sie oftmals eine höherer Wasserlöslichkeit besitzen. Bevorzugte wasserlösliche Gerüststoffe sind beispielsweise Trikaliumcitrat, Kaliumcarbonat und die Kaliwasergläser.

Besonders bevorzugte flüssige wäßrige maschinelles Geschirrspülmittel enthalten als wasserlösliche Gerüststoffe Phosphate, vorzugsweise Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat).

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren (HPO_3)_n und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 g/cm³, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 g/cm³). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendifphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kalumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 g/cm³, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kalumpolyphosphat (KPO_3)_x] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 g/cm³, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 g/cm³, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H₂O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 g/cm³, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $Na_4P_2O_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasisches Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm^{-3} und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von 2,536 gcm^{-3} aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasisches Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm^{-3} , hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kalium- phosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $Na_4P_2O_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygrokopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm^{-3} dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygrokopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung.

Mit besonderem Vorzug können die erfindungsgemäßen Mittel als wasserenthärtende Substanzen kondensierte Phosphate enthalten. Diese Stoffe bilden eine Gruppe von – aufgrund ihrer Herstellung auch Schmelz- oder Glühphosphate genannten – Phosphaten, die sich von sauren Salzen der Orthophosphorsäure (Phosphorsäuren) durch Kondensation ableiten lassen. Die kondensierten Phosphate lassen sich in die Metaphosphate $[MIn(PO_3)_n]$ und Polyphosphate ($M^{I}_{n+2}P_nO_{3n+1}$ bzw. $M^{I}_{n}H_2P_nO_{3n+1}$) einteilen.

Der Begriff „Metaphosphate“ war ursprünglich die allgemeine Bezeichnung für kondensierte Phosphate der Zusammensetzung $M_n[P_nO_{3n}]$ (M = einwertiges Metall), ist heute aber meist eingegrenzt auf Salze mit ringförmigen Cyclo(poly)phosphat-Anionen. Bei $n = 3, 4, 5, 6$ usw. spricht man von Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-Metaphosphaten. usw. Nach der systematischen Nomenklatur der Isopolyanionen wird z. B. das Anion mit $n = 3$ als cyclo-Triphosphat bezeichnet.

Metaphosphate erhält man als Begleitstoffe des – fälschlicherweise als Natriumhexametaphosphat bezeichneten – Grahamschen Salzes durch Schmelzen von NaH_2PO_4 auf Temperaturen über 620 °C, wobei intermediär auch sogenanntes Maddrellsches Salz entsteht. Dieses und Kurrolsches Salz sind lineare Polyphosphate, die man heute meist

nicht zu den Metaphosphaten zählt, die aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls mit Vorzug als wasserenthärtende Substanzen einsetzbar sind.

Das kristalline, wasserunlösliche Maddrellsche Salz, $(\text{NaPO}_3)_x$ mit $x > 1000$, das bei 200–300 °C aus NaH_2PO_4 erhalten werden kann, geht bei ca. 600 °C in das cyclische Metaphosphat $[\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3]$ über, das bei 620 °C schmilzt. Die abgeschreckte, glasige Schmelze ist je nach Reaktionsbedingungen das wasserlösliche Grahamsche Salz, $(\text{NaPO}_3)_{40-50}$, oder ein glasiges kondensiertes Phosphat der Zusammensetzung $(\text{NaPO}_3)_{15-20}$, das als Calgon bekannt ist. Für beide Produkte ist noch immer die irreführende Bezeichnung Hexametaphosphate in Gebrauch. Das sogenannte Kurrolsche Salz, $(\text{NaPO}_3)_n$ mit $n > 5000$, entsteht ebenfalls aus der 600 °C heißen Schmelze des Maddrellschen Salzes, wenn diese für kurze Zeit bei ca. 500 °C belassen wird. Es bildet hochpolymere wasserlösliche Fasern.

Als besonders bevorzugte wasserenthärtende Substanzen aus den vorstehend genannten Klassen der kondensierten Phosphate haben sich die „Hexametaphosphate“ Budit® H6 bzw. H8 der Fa. Budenheim erwiesen.

Als zweiten Bestandteil b) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren. Diese Copolymere bewirken, daß die mit solchen Mitteln behandelten Geschirrteile bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer werden, als Geschirrteile, die mit herkömmlichen Mitteln gespült wurden.

Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Geschirrteile auf, d.h. der Verbraucher kann nach dem Ablauf des Reinigungsprogramms das Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen.

Die Erfindung zeichnet sich durch eine verbesserte „Reinigbarkeit“ der behandelten Substrate bei späteren Reinigungsvorgängen und durch eine erhebliche Verkürzung der Trocknungszeit gegenüber vergleichbaren Mitteln ohne den Einsatz Sulfonsäuregruppen-haltiger Polymere aus.

Unter *Trocknungszeit* wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im allgemeinen die wortsinnsgemäße Bedeutung verstanden, also die Zeit, die verstreicht, bis eine in einer Geschirrspülmaschine behandelte Geschirroberfläche getrocknet ist, im besonderen aber die Zeit, die verstreicht, bis 90 % einer mit einem Reinigungs- oder Klarspülmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelten Oberfläche getrocknet ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel I als Monomer bevorzugt,



in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel I beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H; R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH; R^2 = R^3 = H$) bevorzugt.

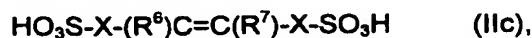
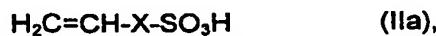
Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel II bevorzugt,



in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus

$-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6 , $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln IIa, IIb und/oder IIc,



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4 , $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6 , $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)$ in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-C(CH_3)_2$ in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel IIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel IIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$ in Formel IIb), Allylsulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel IIa), Methallylsulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel IIb), Allyloxybenzolsulfonsäure ($X = -CH_2-O-C_6H_4-$ in Formel IIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure ($X = -CH_2-O-C_6H_4-$ in Formel IIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenoxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen1-sulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel IIb), Styrolsulfonsäure ($X = C_6H_4$ in Formel IIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel IIa), 3-Sulfopropylacrylat ($X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ in Formel IIa), 3-Sulfopropylmethacrylat ($X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ in Formel IIb), Sulfomethacrylamid ($X = -C(O)NH-$ in Formel IIb), Sulfomethylmethacrylamid ($X = -C(O)NH-CH_2-$ in Formel IIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfundungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%,

bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

Zusammenfassend sind Copolymere aus

i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel I.



in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel II



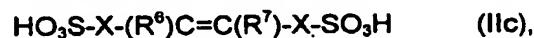
in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugte Copolymeren bestehen aus

- i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
- ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln IIa, IIb und/oder IIc:



in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH₂)_k- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH₃)₂- und -C(O)-NH-CH(CH₂CH₃)-

- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Die erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Copolymeren können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in varierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

So sind beispielsweise erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymeren enthalten, die Struktureinheiten der Formel III



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Mittel ein oder mehrere Copolymeren enthalten, die Struktureinheiten der Formel IV



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Mittel, die ein oder mehrere Copolymeren enthalten, welche Struktureinheiten der Formel V



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch

Mittel bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymeren enthalten, die Struktureinheiten der Formel VI



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Mitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymeren enthalten, die Struktureinheiten der Formel VII

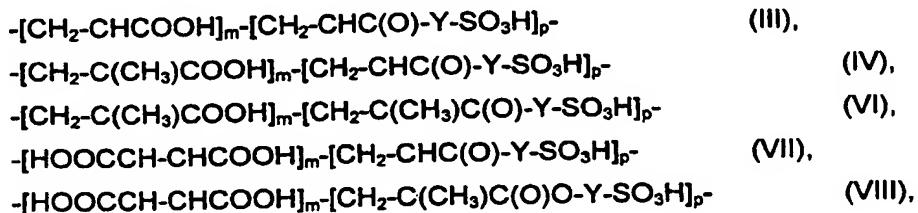


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind und zu Mitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymeren enthalten, die Struktureinheiten der Formel VIII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit n = 0 bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymeren enthält, die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV und/oder V und/oder VI und/oder VII und/oder VIII



enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

Der Gehalt an einem oder mehreren Copolymeren in den erfindungsgemäßen Mitteln kann je nach Anwendungszweck und gewünschter Produktleistung variieren, wobei bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das bzw. die Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

Als Inhaltsstoff c) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere nichtionische Tenside, kurz Niotenside. Die Mengen, in denen die nichtionischen Tenside eingesetzt werden, liegen erfindungsgemäß zwischen 5 und 30 Gew.-%, wobei erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, die 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 22,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 7,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 8 bis 17,5 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Tafelfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate wei-

sen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

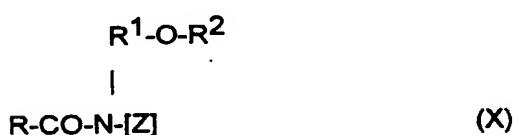
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IX).



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und

3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (X),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als bevorzugte Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, enthalten.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Poly-xyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monoxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxymethylen-Polyoxymethylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxymethylen/Polyoxymethylen/Polyoxymethylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxymethylen und Polyoxymethylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxymethylen und Polyoxymethylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes Klarspülmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R¹, R² und R³ wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesonders von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R¹ und R² 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R³ für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Klarspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der R¹ und R² für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R³ für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesonders von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₆₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansul-

fonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind ge-

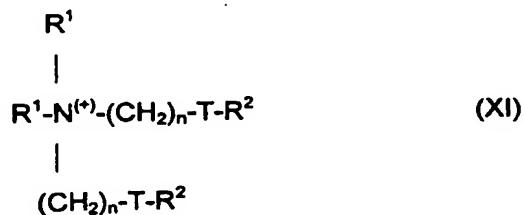
eignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

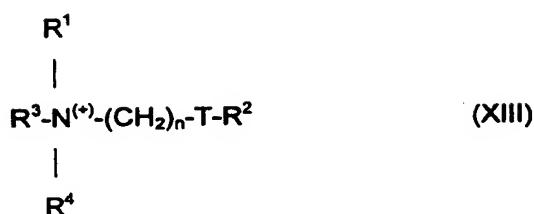
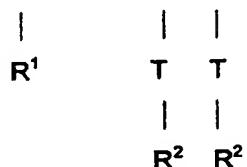
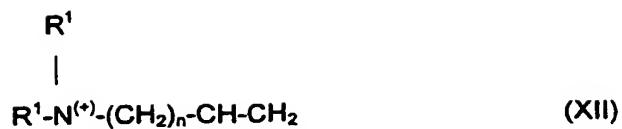
Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als kationische Aktivsubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise kationische Verbindungen der Formeln XI, XII oder XIII enthalten:





worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-20} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ oder R^2 oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{T} = \text{-CH}_2\text{-}$, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Zusätzlich zu den Inhaltsstoffen a) bis c) enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Wasser sowie gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln. Die Mittel können vollständig wasserbasiert sein, d.h. keine weiteren Lösungsmittel enthalten; es ist aber auch möglich, daß zusätzlich zum Wasser weitere nichtwässrige Lösungsmittel in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind. Dies kann beispielsweise daraus resultieren, daß bestimmte Inhaltsstoffe als Lösung in nichtwässrigen Lösungsmitteln geliefert werden, oder daß bestimmte Formulierungen in Gegenwart bestimmter nichtwässriger Lösungsmittel stabiler sind oder bessere rheologische Eigenschaften aufweisen.

Bevorzugt einzusetzende nichtwässrige Lösungsmittel stammen beispielsweise aus den Gruppen der Mono-Alkohole, Diole, Triole bzw. Polyole, der Ether, Ester und/oder Amide. Besonders bevorzugt sind dabei nichtwässrige Lösungsmittel, die wasserlöslich sind, wobei „wasserlösliche“ Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung Lösungs-

mittel sind, die bei Raumtemperatur mit Wasser vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, mischbar sind.

Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen vorzugsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykol-ethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Besonders bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere nichtwässrige Lösungsmittel enthalten, das/die ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Triacetin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Propylencarbonat, Hexylenglycol, Ethanol sowie n-Propanol und/oder iso-Propanol.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% nichtwässrige(s) Lösungsmittel, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Neben den weiter oben beschriebenen Gerüststoffen sind insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe usw. bevorzugte Inhaltsstoffe von maschinellen Geschirrspülmitteln. Daneben können weitere Inhaltsstoffe zugegen sein, wobei erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, die zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.

Als Acidifizierungsmittel bieten sich sowohl anorganische Säuren als auch organische Säuren an, sofern diese mit den übrigen Inhaltsstoffen verträglich sind. Aus Gründen des Verbraucherschutzes und der Handhabungssicherheit sind insbesondere die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren einsetzbar. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Auch die Anhydride dieser Säuren können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid kommerziell verfügbar sind. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen stellen die Chelatkoplexbildner dar. Chelatkoplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. „zweizähnig“ ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkoplexbilder sind beispielsweise Polyoxykarbonsäuren, Polyamine, Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA) und Nitritotriessigsäure (NTA). Auch komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören. Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl-

und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung maschinelle Geschirrspülmittel, die ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

- (i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,
- (ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,
- (iii) geminalen Diphosphonsäuren,
- (iv) Aminophosphonsäuren,
- (v) Phosphonopolycarbonsäuren,
- (vi) Cyclodextrine

in Mengen oberhalb von 0,1 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb von 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb von 1 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Geschirrspülmittels, enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

- a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,
- b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethylenthylendiamintriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),

- c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,
- d) Aminophosphonsäuren wie Ethylenediamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylenetriamin-penta(methylenphosphonsäure) oder Nitroltri(methylenphosphonsäure),
- e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie
- f) Cyclodextrine.

Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren - auch Monocarbonsäuren- verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbilner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwe sentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

Belagsinhibierende Polymere können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Diese Stoffe, die chemisch verschieden aufgebaut sein könne, stammen beispielsweise aus den Gruppen der niedermolekularen Polyacrylate mit Molmassen zwischen 1000 und 20.000 Dalton, wobei Polymere mit Molmassen unter 15.000 Dalton bevorzugt sind.

Belagsinhibierende Polymere können auch Cobuildereigenschaften aufweisen. Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Mal einsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrolotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder bzw. Belagsinhibitor sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekulmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis

10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerische Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekulmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trocken-glucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) rea-

giert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylenamin-tetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Zusätzlich zu den Stoffen aus den genannten Stoffklassen können die erfindungsgemäßigen Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln enthalten, wobei insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silberschutzmittel, Farb- und Duftstoffe von Bedeutung sind. Diese Stoffe werden nachstehend beschrieben.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxsäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoësäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoësäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxsäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidperoxycapronsäure [Phthaloiminperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidperoxycapronsäure, N-nonenyl-amidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperocyse-

bacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminoperacronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, wurden bereits weiter oben als möglicher Inhaltsstoff der Klarspülerpartikel erwähnt. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetylmethylenediamin TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und Enolester sowie acyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate,

insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaptoprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenethylen-diamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan- und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-

, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentinus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Einsatz flüssiger Enzymformulierungen. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste und/oder flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 bis 4,5 und insbesondere von 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobuty-

rat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäß hergestellten Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Die maschinellen Geschirrspülmittel der vorliegenden Erfindung können im Hinblick auf Korrosionsschutz an Metalloberflächen (insbesondere an Silberoberflächen) und/oder im Hinblick auf den Schutz gläsernen Spülguts vor Glaskorrosion weiter verbessert werden.

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Silber, auch dann, wenn es nicht in Gebrauch ist, "anläuft". Es ist nur eine Frage der Zeit, bis es dunkle, bräunliche, bläuliche bis blauschwarze Flecken bekommt oder sich insgesamt verfärbt und damit im üblichen Sprachgebrauch "angelaufen" ist. Auch bei der maschinellen Reinigung von Tafelsilber treten in der Praxis immer wieder Probleme in Form von Anlaufen und Verfärbungen der Silberoberflächen auf. Silber kann hier auf schwefelhaltige Substanzen, die im Spül-

wasser gelöst bzw. dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Cystin und Cystein in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen durch Oxidation der sulfidischen Funktionen in Sekundärreaktion zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden.

Das Problem des Silberanlaufens wurde jedoch wieder aktuell, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden zusammen mit Bleichaktivatoren vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigergeneration eingesetzt. Diese modernen Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Bleichmittel + Bleichaktivator), Enzyme und Netzmittel (Tenside).

Auf die veränderten Rezepturparameter der neuen aktivchlorfreien Reinigergeneration mit abgesenkten pH-Werten und aktiverter Sauerstoffbleiche reagieren die Silberoberflächen grundsätzlich empfindlicher. Während des maschinellen Spülens setzen diese Mittel im Reinigungsgang das eigentlich bleichende Agens Wasserstoffperoxid bzw. Aktivsauerstoff frei. Die bleichende Wirkung der aktivsauerstoffhaltigen Reiniger wird durch Bleichaktivatoren verstärkt, so daß schon bei niedrigen Temperaturen eine gute Bleichwirkung erzielt wird. In Gegenwart dieser Bleichaktivatoren bildet sich als reaktive Zwischenverbindung Peressigsäure. Unter diesen veränderten Spülbedingungen bilden sich

in Gegenwart von Silber nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide bzw. des Aktivsauerstoffs bevorzugt oxidische Beläge auf den Silberoberflächen. Unter hoher Salzbelastung können zusätzlich chloridische Beläge entstehen. Verstärkt wird das Anlaufen des Silbers außerdem durch höhere Restwasserhärten während des Reinigungsganges.

Daher können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen.

Die genannten Probleme können mit den erfindungsgemäßen Mitteln noch besser gelöst werden, wenn zusätzlich zu den organischen Silberschutzmitteln oder an ihrer Stelle bestimmte Korrosionsinhibitoren in die Mittel inkorporiert werden. Ein weiterer Gegengstand der vorliegenden Erfindung sind daher erfindungsgemäße flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich eine oder mehrere redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titian-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe enthalten, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Anstelle von oder zusätzlich zu den weiter oben beschriebenen Silberschutzmitteln, beispielsweise den Benzotriazolen, werden in dieser bevorzugten Ausführungsform redoxaktive Substanzen eingesetzt. Diese Substanzen sind anorganische redoxaktive Substanzen aus den genannten Gruppen, wobei Metallsalze und/oder Metallkomplexe be-

vorzugt sind, bei denen die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z. B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z. B. Stearat.

Metallkomplexe im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die aus einem Zentralatom und einem oder mehreren Liganden sowie gegebenenfalls zusätzlich einem oder mehreren der o.g. Anionen bestehen. Das Zentralatom ist eines der o.g. Metalle in einer der o.g. Oxidationsstufen. Die Liganden sind neutrale Moleküle oder Anionen, die ein- oder mehrzählig sind; der Begriff "Liganden" im Sinne der Erfindung ist z.B. in "Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1990, Seite 2507" näher erläutert. Ergänzen sich in einem Metallkomplex die Ladung des Zentralatoms und die Ladung des/der Liganden nicht auf Null, so sorgt, je nachdem, ob ein kationischer oder ein anionischer Ladungüberschuß vorliegt, entweder eines oder mehrere der o.g. Anionen oder ein oder mehrere Kationen, z. B. Natrium-, Kalium-, Ammoniumionen, für den Ladungsausgleich. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Citrat, Acetylacetonat oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat.

Die in der Chemie geläufige Definition für "Oxidationsstufe" ist z.B. in "Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1991, Seite 3168" wiedergegeben.

Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe $MnSO_4$, Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ sowie deren Gemische., so daß bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe $MnSO_4$, Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.

Bei diesen Metallsalzen bzw. Metallkomplexen handelt es sich im allgemeinen um handelsübliche Substanzen, die zum Zwecke des Silberkorrosions-Schutzes ohne vorherige Reinigung in den erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können. So ist z.B. das aus der SO₃-Herstellung (Kontaktverfahren) bekannte Gemisch aus fünf- und vierwertigem Vanadium (V₂O₅, VO₂, V₂O₄) geeignet, ebenso wie das durch Verdünnen einer Ti(SO₄)₂-Lösung entstehende Titanysulfat, TiOSO₄.

Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugsweise gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandvik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren. Dabei wird das bei Raumtemperatur feste Coatingmaterial in geschmolzenem Zustand auf das zu coatende Material aufgebracht, z.B. indem feinteiliges zu coatendes Material in kontinuierlichem Strom durch eine ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des geschmolzenen Coatingmaterials geschleudert wird. Der Schmelzpunkt muß so gewählt sein, daß sich das Coatingmaterial während der Silberbehandlung leicht löst bzw. schnell aufschmilzt. Der Schmelzpunkt sollte idealerweise im Bereich zwischen 45°C und 65°C und bevorzugt im Bereich 50°C bis 60°C liegen.

Die genannten Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind in den erfundungsgemäßen flüssigen wässrigen maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Mittel, die im Hinblick auf den Korrosionsschutz an Glasoberflächen weiter verbessert wurden.

Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung eines maschinellen Geschirrspülmittels ist neben dessen Reinigungsleistung das optische Erscheinungsbild des trockenen Geschirrs nach erfolgter Reinigung. Eventuell auftretende Calciumcarbonat-Ablagerungen auf Geschirr oder im Maschineninnenraum können beispielsweise die Kundenzufriedenheit beeinträchtigen und haben damit ursächlichen Einfluß auf den wirtschaftlichen Erfolg eines derartigen Reinigungsmittels. Ein weiteres seit langem bestehendes Problem beim maschinellen Geschirrspülen ist die Korrosion von Glasspülgut, die sich in der Regel durch Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch durch ein Irisieren der Glasoberfläche äußern kann. Die beobachteten Effekte beruhen dabei im wesentlichen auf zwei Vorgängen, dem Austritt von Alkali- und Erdalkalionen aus dem Glas in Verbindung mit einer Hydrolyse des Silikat-Netzwerks, zum anderen in einer Ablagerung silikatischer Verbindungen auf der Glasoberfläche.

Die genannten Probleme können mit den erfindungsgemäßen Mitteln noch besser gelöst werden, wenn zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffen bestimmte Glaskorrosionsinhibitoren in die Mittel inkorporiert werden. Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung sind daher erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel, die zusätzlich ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe enthalten.

Eine bevorzugte Klasse von Verbindungen, die zur Verhinderung der Glaskorrosion den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden können, sind unlösliche Zinksalze. Diese können sich während des Geschirrspülvorgangs an der Glasoberfläche anlagern und verhindern dort das in Lösung gehen von Metallionen aus dem Glasnetzwerk sowie die Hydrolyse der Silikate. Zusätzlich verhindern diese unlöslichen Zinksalze auch die Ablagerung von Silikat auf der Glasoberfläche, so daß das Glas vor den vorstehend geschilderten Folgen geschützt ist.

Unlösliche Zinksalze im Sinne dieser bevorzugten Ausführungsform sind Zinksalze, die eine Löslichkeit von maximal 10 Gramm Zinksalz pro Liter Wasser bei 20°C besitzen. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte unlösliche Zinksalze sind Zinksilikat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, basisches Zinkcarbonat ($Zn_2(OH)_2CO_3$), Zinkhydroxid, Zinkoxalat, Zinkmonophosphat ($Zn_3(PO_4)_2$), und Zinkpyrophosphat ($Zn_2(P_2O_7)$).

Die genannten Zinkverbindungen werden in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen eingesetzt, die einen Gehalt der Mittel an Zinkionen zwischen 0,02 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, bewirken. Der exakte Gehalt der Mittel am Zinksalz bzw. den Zinksalzen ist naturgemäß abhängig von der Art der Zinksalze – je weniger löslich das eingesetzte Zinksalz ist, umso höher sollte dessen Konzentration in den erfindungsgemäßen Mitteln sein.

Da die unlöslichen Zinksalze während des Geschirreinigungsvorgangs größtenteils unverändert bleiben, ist die Partikelgröße der Salze ein zu beachtendes Kriterium, damit die Salze nicht auf Glaswaren oder Maschinenteilen anhaften. Hier sind erfindungsgemäße flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen die unlöslichen Zinksalze eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.

Wenn die maximale Partikelgröße der unlöslichen Zinksalze unterhalb 1,7 mm liegt, sind unlösliche Rückstände in der Geschirrspülmaschine nicht zu befürchten. Vorzugsweise hat das unlösliche Zinksalz eine mittlere Partikelgröße, die deutlich unterhalb dieses Wertes liegt, um die Gefahr unlöslicher Rückstände weiter zu minimieren, beispielsweise eine mittlere Partikelgröße kleiner 250 µm. Dies gilt wiederum umso mehr, je weniger das Zinksalz löslich ist. Zudem steigt die glaskorrosionsinhibierende Effektivität mit sinkender Partikelgröße. Bei sehr schlecht löslichen Zinksalzen liegt die mittlere Partikelgröße vorzugsweise unterhalb von 100 µm. Für noch schlechter lösliche Salze kann sie noch niedriger liegen; beispielsweise sind für das sehr schlecht lösliche Zinkoxid mittlere Partikelgrößen unterhalb von 100 µm bevorzugt.

Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen sind Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure. Diese bewirken, daß auch bei wiederholter Benutzung die Oberflächen gläsernen Spülguts nicht korrosiv verändert, insbesondere keine Trübungen, Schlieren oder Kratzer aber auch kein Irisieren der Glasoberflächen verursacht werden.

Erfindungsgemäße Mittel, die diese Stoffe enthalten, sind ebenfalls bevorzugt. Flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel, die ein oder mehrere Magnesium- und/oder

Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure enthalten, sind weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Obwohl erfindungsgemäß alle Magnesium- und/oder Zinksalz(e) monomerer und/oder polymerer organischer Säuren in den beanspruchten Mitteln enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxo-säuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Innerhalb dieser Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure), 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatetraensäure (Linolensäure).

Aus der Gruppe der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Nonyltridecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2-Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-

Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, 2-Heptadecylheneicosansäure enthält.

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Di- oder Tricarbonsäuren: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure), 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure), 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).

Aus der Gruppe der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoësäure (Phthalsäure), 3-Carboxybenzoësäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoësäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoësäure (Trimellithsäure), 3,5-Dicarboxybenzoësäure (Trimesionsäure).

Aus der Gruppe der Zuckersäuren: Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabononsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure, Alginsäure.

Aus der Gruppe der Hydroxysäuren: Hydroxyphenylessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoësäure (Salicylsäure), 3,4,5-Trihydroxybenzoësäure (Gallussäure).

Aus der Gruppe der Oxosäuren: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure), 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).

Aus der Gruppe der Aminosäuren: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Histidin.

Aus der Gruppe der polymeren Carbonsäuren: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alky-

Iacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere.

Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinkacetat und das Zinkgluconat:

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure, wobei es sich vorzugsweise um mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinkacetat und/oder Zinkcitrat handelt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugtes Mittel enthält Zinksalz in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. Zink in oxidiert Form (berechnet als Zn^{2+}) in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

Die erfindungsgemäßen flüssigen maschinellen Geschirrspülmittel können zur Einstellung einer eventuell gewünschten höheren Viskosität auch Viskositätsregler bzw. Verdickungsmittel enthalten. Hierbei sind sämtliche bekannten Verdickungsmittel einsetzbar, also solche auf der Basis natürlicher oder synthetischer Polymere.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant,-Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polysesen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein. Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kermehlether genannt.

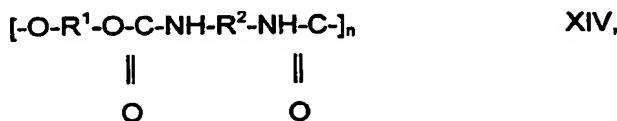
Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

Verdickungsmittel aus den genannten Substanzklassen sind kommerziell breit erhältlich und werden beispielsweise unter den Handelsnamen Acusol®-820 (Methacrylsäure(stearylalkohol-20-EO)ester-Acrysäure-Copolymer, 30%ig in Wasser, Rohm & Haas), Dapral®-GT-282-S (Alkylpolyglykolether, Akzo), Deutero®-Polymer-11 (Dicarbonsäure-Copolymer, Schöner GmbH), Deuteron®-XG (anionisches Heteropolysaccharid auf Basis von β -D-Glucose, D-Manose, D-Glucuronsäure, Schöner GmbH), Deuteron®-XN (nichtionogenes Polysaccharid, Schöner GmbH), Dicrylan®-Verdicker-O (Ethylenoxid-Addukt, 50%ig in Wasser/Isopropanol, Pfersse Chemie), EMA®-81 und EMA®-91 (Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Monsanto), Verdicker-QR-1001 (Polyurethan Emulsion, 19-21%ig in Wasser/Diglykolether, Rohm & Haas), Mirox®-AM (anionische Acrylsäure-Acrylsäureester-Copolymer-Dispersion, 25%ig in Wasser, Stockhausen), SER-AD-FX-1100 (hydrophobes Urethanpolymer, Servo Delden), Shellflo®-S (hochmolekulares Polysaccharid, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) sowie Shellflo®-XA (Xanthan-Biopolymer, mit Formaldehyd stabilisiert, Shell) erhältlich.

Ein bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einzusetzende Verdickungsmittel sind Polyurethane oder modifizierte Polyacrylate, die, bezogen auf das gesamte Mittel, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden können.

Polyurethane (PUR) werden durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten hergestellt und lassen sich durch die allgemeine Formel XIV beschreiben



in der R^1 für einen niedermolekularen oder polymeren Diol-Rest, R^2 für eine aliphatische oder aromatische Gruppe und n für eine natürliche Zahl steht. R^1 ist dabei vorzugsweise eine lineare oder verzweigte C_{2-12} -Alk(en)ylgruppe, kann aber auch ein Rest eines höherwertigen Alkohols sein, wodurch quervernetzte Polyurethane gebildet werden, die sich von der oben angegebenen Formel XIV dadurch unterscheiden, daß an den Rest R^1 weitere $-O-CO-NH$ -Gruppen gebunden sind.

Technisch wichtige PUR werden aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und beispielsweise z.B. aus 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI, $R^2 = C_6H_3-CH_3$), 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI, $R^2 = C_6H_4-CH_2-C_6H_4$) oder Hexamethylendiisocyanat [HMDI, $R^2 = (CH_2)_6$] hergestellt.

Handelsübliche Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis sind beispielsweise unter den Namen Acrysol®PM 12 V (Gemisch aus 3-5% modifizierter Stärke und 14-16% PUR-Harz in Wasser, Rohm&Haas), Borchigel® L75-N (nichtionogene PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser, Borchers), Coatex® BR-100-P (PUR-Dispersion, 50%ig in Wasser/Butylglycol, Dimed), Nopco® DSX-1514 (PUR-Dispersion, 40%ig in Wasser/Butyltriglycol, Henkel-Nopco), Verdicker QR 1001 (20%ige PUR-Emulsion in Wasser/Diglycolether, Rohm&Haas) und Rilanit® VPW-3116 (PUR-Dispersion, 43%ig in Wasser, Henkel) erhältlich.

Modifizierte Polyacrylate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, leiten sich beispielsweise von der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure ab und lassen sich durch die allgemeine Formel XV beschreiben

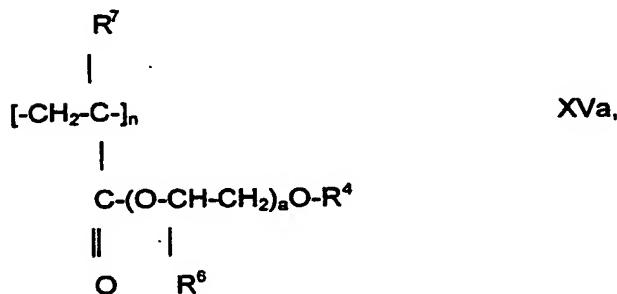


in der R^3 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_{1-4} -Alk(en)ylrest, X für $\text{N}-\text{R}^5$ oder O, R^4 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C_{8-22} -Alk(en)ylrest, R^5 für H oder R^4 und n für eine natürliche Zahl steht. Allgemein sind solche modifizierten Polyacrylate Ester oder Amide von Acrylsäure bzw. einer α -substituierten Acrylsäure. Unter diesen Polymeren bevorzugt sind solche, bei denen R^3 für H oder eine Methylgruppe steht. Bei den Polyacrylamiden (X = $\text{N}-\text{R}^5$) sind sowohl einfach (R^5 = H) als auch zweifach (R^5 = R^4) N-substituierte Amidstrukturen möglich, wobei die beiden Kohlenwasserstoffreste, die an das N-Atom gebunden sind, unabhängig voneinander aus gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten C_{8-22} -Alk(en)ylresten ausgewählt werden können. Unter den Polyacrylestern (X = O) sind solche bevorzugt, in denen der Alkohol aus natürlichen oder synthetischen Fetten bzw. Ölen gewonnen wurde und zusätzlich alkoxyliert, vorzugsweise ethoxyliert ist. Bevorzugte Alkoxylierungsgrade liegen zwischen 2 und 30, wobei Alkoxylierungsgrade zwischen 10 und 15 besonders bevorzugt sind.

Da es sich bei den einsetzbaren Polymeren um technische Verbindungen handelt, stellt die Bezeichnung der an X gebundenen Reste einen statistischen Mittelwert dar, der im Einzelfall hinsichtlich Kettenlänge bzw. Alkoxylierungsgrad variieren kann. Die Formel II gibt dabei lediglich Formeln für idealisierte Homopolymere an. Einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung aber auch Copolymere, in denen der Anteil von Monomereninheiten, die der Formel II genügen, mindestens 30 Gew.-% beträgt. So sind bei-

spielsweise auch Copolymeren aus modifizierten Polyacrylaten und Acrylsäure bzw. deren Salzen einsetzbar, die noch acide H-Atome oder basische $-COO^-$ -Gruppen besitzen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzende modifizierte Polyacrylate sind Polyacrylat-Polymethacrylat-Copolymerisate, die der Formel XVa genügen



in der R^4 für einen vorzugsweise unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₈₋₂₂-Alk(en)ylrest, R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H oder CH₃ stehen, der Polymerisationsgrad n eine natürliche Zahl und der Alkoxylierungsgrad a eine natürliche Zahl zwischen 2 und 30, vorzugsweise zwischen 10 und 20 ist. R^4 ist dabei vorzugsweise ein Fettalkoholrest, der aus natürlichen oder synthetischen Quellen gewonnen wurde, wobei der Fettalkohol wiederum bevorzugt ethoxyliert ($R^6=H$) ist.

Produkte der Formel XVa sind kommerziell beispielsweise unter dem Namen Acusol® 820 (Rohm&Haas) in Form 30 Gew.-%iger Dispersionen in Wasser erhältlich. Bei dem genannten Handelsprodukt steht R^4 für einen Stearylrest, R^6 ist ein Wasserstoffatom, R^7 ist H oder CH₃ und der Ethoxylierungsgrad a ist 20.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte flüssige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis

1,5 Gew.-%, eines polymeren Verdickungsmittels, vorzugsweise aus der Gruppe der Polyurethane oder der modifizierten Polyacrylate unter besonderer Bevorzugung von Verdickungsmitteln der Formel XV



in der R^3 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_{1-4} -Alk(en)ylrest, X für $\text{N}-\text{R}^5$ oder O, R^4 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C_{8-22} -Alk(en)ylrest, R^5 für H oder R^4 und n für eine natürliche Zahl steht, enthalten.

Die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 500 bis 5000 mPas. Bevorzugte Reinigungsmittelzusammensetzungen haben Viskositäten von 1000 bis 4000 mPas wobei Werte zwischen 1300 bis 3000 mPas besonders bevorzugt sind. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel liegt in 1 Gew.-%-iger Lösung in destilliertem Wasser vorzugsweise innerhalb des Bereiches von 7 bis 11, besonders bevorzugt zwischen 8 und 10 und insbesondere zwischen 8,5 und 9,5.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Mittel, die im Hinblick auf die Dosierbarkeit durch den Verbraucher weiter verbessert wurden.

Die erfindungsgemäßen wasserbasierten flüssigen Geschirrreinigungsmittel zum maschinenlichen Geschirrspülen können dem Verbraucher in herkömmlichen Behältern, beispielsweise Flaschen, Schraubgläsern, Kanistern, Ballons, Bechern oder Spritzgefäßern angeboten werden, aus denen er diese zur Anwendung dosiert. Höherviskose Produkte können auch in Tuben oder Dosierspendern wie sie von Zahnpasta oder Dichtungsmassen

bekannt sind, angeboten werden. Solche Behälter werden heute üblicherweise aus nicht wasserlöslichen Polymeren gefertigt und können beispielsweise aus allen üblichen wasserunlöslichen Verpackungsmaterialien bestehen, die dem Fachmann auf diesem Gebiet wohlbekannt sind. Als bevorzugte Polymere sind dabei insbesondere Kunststoffe auf Kohlenwasserstoff-Basis zu nennen. Zu den besonders bevorzugten Polymeren gehören Polyethylen, Polypropylen (weiter bevorzugt orientiertes Polypropylen) und Polymer-Mischungen wie beispielsweise Mischungen der genannten Polymere mit Polyethylenterephthalat. Weiter kommen auch eines oder mehrere Polymere aus der Gruppe Polyvinylchlorid, Polysulfone, Polyacetale, wasserunlösliche Cellulosederivate, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat sowie Mischungen der genannten Polymere oder die genannten Polymere umfassende Copolymere in Frage.

Es kann aber auch gewünscht sein, dem Verbraucher vorportionierte erfindungsgemäße Mittel an die Hand zu geben, damit er die ihm von der Angebotsform „Tablette“ her bekannten Dosievorteile nutzen und mit der schnellen Löse- und Freisetzungsgeschwindigkeit sowie den Leistungsvorteilen der erfindungsgemäßen Mittel kombinieren kann. Solche vorportionierten erfindungsgemäßen Mittel können ebenfalls in wasserunlöslichen Verpackungen vorliegen, so daß der Verbraucher diese vor der Benutzung in geeigneter Weise öffnen muß. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, portionierte erfindungsgemäße Mittel so zu verpacken, daß der Verbraucher sie ohne weitere Handhabungsschritte direkt, d.h. mitsamt der Verpackung, in die Geschirrspülmaschine geben kann. Solche Verpackungen umfassen wasserlösliche oder –zersetzbare Verpackungen wie Beutel aus wasserlöslicher Folie (sogenannte Pouches), Beutel oder andere Verpackungen aus wasserlöslichen oder –zersetzbaren Vliesen oder auch flexible oder starre Körper aus wasserlöslichen Polymeren, vorzugsweise in Form befüllter Hohlkörper, welche beispielsweise durch Tiefziehen, Spritzgießen, Blasformen, Kalandrieren usw. hergestellt werden können.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher erfindungsgemäße flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel, die portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt sind.

Bevorzugt umfassen erfindungsgemäße wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel eine ganz oder teilweise in Wasser lösliche Umhüllung. Die Form der Umhüllung ist nicht

auf bestimmte Formen beschränkt. Grundsätzlich kommen alle archimedischen und platonischen Körper, also dreidimensionale Formkörper, als Formen der Umhüllung in Frage. Beispiele für die Form der Umhüllung sind Kapseln, Würfel, Kugeln, eiförmige Formkörper, Quader, Kegel, Stäbe oder Beutel. Auch Hohlkörper mit einem oder mehreren Kompartimenten sind als Umhüllung für die wasserbasierten flüssigen Geschirreinigungsmittel geeignet. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung haben die Umhüllungen die Form von Kapseln, wie sie beispielsweise auch in der Pharmazie zur Verabreichung von Arzneimitteln verwendet werden, von Kugeln oder von Beuteln. Letztere sind vorzugsweise an zumindest einer Seite verschweißt oder verklebt, wobei als Kleber in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ein Kleber verwendet wird, der wasserlöslich ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel teilweise oder vollständig umgebende wasserlösliche Polymer-Material eine wasserlösliche Verpackung. Darunter wird ein flächig ausgebildetes Teil verstanden, das das wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel teilweise oder vollständig umgibt. Die exakte Form einer derartigen Verpackung ist nicht kritisch und kann den Gebrauchsgegebenheiten weitgehend angepaßt werden. Es kommen beispielsweise zu verschiedenen Formen (wie Schläuchen, Kissen, Zylindern, Flaschen, Scheiben o.ä.) gearbeitete verarbeitete Kunststoff-Folien oder -Platten, Kapseln und andere denkbare Formen in Frage. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen, Kissen o. ä. verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit Teilportionen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel oder mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln selbst befüllt wurden.

Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß aufgrund der ausgezeichneten den gewünschten physikalischen Bedingungen anpaßbaren Eigenschaften Kunststoff-Folienverpackungen aus wasserlöslichen Polymer-Materialien. Derartige Folien sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt.

Zusammenfassend sind sowohl Hohlkörper beliebiger Gestalt, die durch Spritzgießen, Flaschenblasen, Tiefziehen usw. hergestellt werden können, als auch Hohlkörper aus Folien, insbesondere Beutel (sogenannte Pouches) als Verpackungen für portionierte erfindungsgemäße Mittel bevorzugt. Bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wässrige

maschinelle Geschirrspülmittel sind somit dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung einen Beutel aus wasserlöslicher Folie und/oder ein Spritzgußteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfaßt.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, daß die eine oder mehreren Umfassung(en) abgeschlossen ist/sind. Dies bringt den Vorteil mit sich, daß die wasserbasierten flüssigen Geschirrreinigungsmittel optimal gegen Einflüsse der Umwelt, insbesondere gegen Feuchtigkeit geschützt sind. Außerdem läßt sich mit diesen abgeschlossenen Umfassungen die Erfindung dahingehend weiterentwickeln, daß die Reinigungsmittel zum Schutz des Inhalts der Umfassung(en) vor Feuchtigkeit wenigstens ein Gas enthalten, siehe unten.

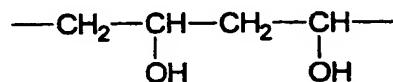
Als Materialien für die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung kommen grundsätzlich alle Materialien infrage, die sich unter den gegebenen Bedingungen eines Waschvorgangs, Spülvorgangs oder Reinigungsvorgangs (Temperatur, pH-Wert, Konzentration an waschaktiven Komponenten) in wässriger Phase vollständig oder teilweise lösen können. Die Polymer-Materialien können besonders bevorzugt den Gruppen (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, insbesondere modifizierte Stärken, und Mischungen (Polymerblends, Verbünde, Koextrudate etc.) der genannten Materialien zugehören. Besonders bevorzugt sind Gelatine und Polyvinylalkohole sowie die genannten beiden Materialien jeweils im Verbund mit Stärke oder modifizierter Stärke. Es kommen auch anorganische Salze und Mischungen daraus als Materialien für die zumindest teilweise wasserlösliche Umhüllung infrage.

Bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt.

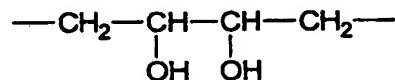
Besonders bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulo-

se, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetylierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

„Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden als Materialien für die Umhüllung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 gmol⁻¹, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 gmol⁻¹ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 gmol⁻¹ liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

Weitere als Material für die Hohlkörper besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15 – 27	230
Vinex® 2019	88	15 – 27	170
Vinex® 2144	88	44 - 65	205
Vinex® 1025	99	15 – 27	170
Vinex® 2025	88	25 – 45	192
Gohsefimer® 5407	30 – 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 – 51	17.700	100

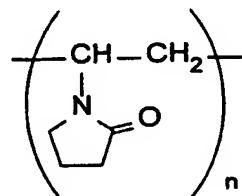
Weitere als Material für die Hohlform geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus PVAL und Stärke.

Weiterhin lässt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

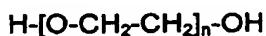
Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser lässt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wässriger Phase löslich sind.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2.500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygrokopische Pulver oder als wässrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmoleköl hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel, deren Verpackung aus zumindest zum Teil wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80%

verzweigtkettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Umhüllungen aus zumindest partiell wasserlöslicher Folie enthalten mindestens ein Polymer mit einer Molmasse zwischen 5.000 und 500.000 g/Mol, vorzugsweise zwischen 7.500 und 250.000 g/Mol und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 g/Mol. Die Umhüllung weist je nach Herstellungsverfahren unterschiedliche

Materialstärken auf, wobei erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, bei denen die Wandstärke der Umhüllung 10 bis 5000 µm, vorzugsweise 20 bis 3000 µm, besonders bevorzugt 25 bis 2000 µm und insbesondere 100 bis 1500 µm beträgt.

Werden Folienbeutel (sogenannte Pouches) als Verpackung gewählt, so weist die wasserlösliche Folie, die die Umhüllung bildet, vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 300 µm, vorzugsweise von 2 bis 200 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 150 µm und insbesondere von 10 bis 100 µm, auf.

Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüsungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgeputzt.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Ausführungsform, gemäß der die Umhüllung als ganzes wasserlöslich ist, d. h. sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch beim maschinellen Reinigen, vollständig auflöst, wenn die für das Lösen vorgesehenen Bedingungen erreicht sind. Besonders bevorzugt als ganz wasserlösliche Umhüllungen sind z. B. Kapseln aus Gelatine, mit Vorteil aus Weichgelatine, oder Beutel aus (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder Kugeln aus Gelatine oder (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder aus einem oder mehreren organischen und/oder anorganischen Salzen, vorzugsweise Kugeln aus Weichgelatine. Wesentlicher Vorteil dieser Ausführungsform ist, daß sich die Umhüllung innerhalb einer praktisch relevant kurzen Zeit – als nicht begrenzendes Beispiel lassen sich wenige Sekunden bis 5 min – unter genau definierten Bedingungen in der Reinigungsflotte zumindest partiell löst und damit

entsprechend den Anforderungen den umhüllten Inhalt, d. h. das reinigungsaktive Material oder mehrere Materialien, in die Flotte einbringt.

In einer anderen, ebenfalls aufgrund vorteilhafter Eigenschaften bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt die wasserlösliche Umhüllung weniger gut oder gar nicht wasserlösliche oder erst bei höherer Temperatur wasserlösliche Bereiche und gut wasserlösliche oder bei niedriger Temperatur wasserlösliche Bereiche. Mit anderen Worten: Die Umhüllung besteht nicht aus einem einheitlichen, in allen Bereichen die gleiche Wasserlöslichkeit aufweisenden Material, sondern aus Materialien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit. Dabei sind Bereiche guter Wasserlöslichkeit einerseits zu unterscheiden von Bereichen mit weniger guter Wasserlöslichkeit, mit schlechter oder gar fehlender Wasserlöslichkeit oder von Bereichen, in denen die Wasserlöslichkeit erst bei höherer Temperatur oder erst bei einem anderen pH-Wert oder erst bei einer geänderten Elektrolytkonzentration den gewünschten Wert erreicht, andererseits. Dies kann dazu führen, daß sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch unter einstellbaren Bedingungen bestimmte Bereiche der Umhüllung lösen, während andere Bereiche intakt bleiben. So bildet sich eine mit Poren oder Löchern versehene Umhüllung, in die Wasser und/oder Flotte eindringen, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe lösen und aus der Umhüllung ausschleusen kann. In gleicher Weise können auch Umhüllungssysteme in Form von Mehrkammer-Beuteln oder in Form von ineinander angeordneten Hohlkörpern (z. B. Kugeln: "Zwiebelsystem") vorgesehen werden. So lassen sich Systeme mit kontrollierter Freisetzung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe herstellen.

Zur Ausbildung derartiger Systeme unterliegt die Erfindung keinen Beschränkungen. So können Umhüllungen vorgesehen werden, in denen ein einheitliches Polymer-Material kleine Bereiche eingearbeiteter Verbindungen (beispielsweise von Salzen) umfaßt, die schneller wasserlöslich sind als das Polymer-Material. Andererseits können auch mehrere Polymer-Materialien mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit gemischt werden (Polymer-Blend), so daß das schneller lösliche Polymer-Material unter definierten Bedingungen durch Wasser oder die Flotte schneller desintegriert wird als das langsamer lösliche.

Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die weniger gut wasserlöslichen Bereiche oder gar nicht wasserlöslichen Bereiche oder erst bei

höherer Temperatur wasserlöslichen Bereiche der Umhüllung Bereiche aus einem Material sind, das chemisch im wesentlichen demjenigen der gut wasserlöslichen Bereiche oder bei niedrigerer Temperatur wasserlöslichen Bereiche entspricht, jedoch eine höhere Schichtdicke aufweist und/oder einen geänderten Polymerisationsgrad desselben Polymers aufweist und/oder einen höheren Vernetzungsgrad derselben Polymerstruktur aufweist und/oder einen höheren Acetalisierungsgrad (bei PVAL, beispielsweise mit Sacchariden, Polysacchariden, wie Stärke) aufweist und/oder einen Gehalt an wasserunlöslichen Salzkomponenten aufweist und/oder einen Gehalt an einem wasserunlöslichen Polymeren aufweist. Selbst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die Umhüllung nicht vollständig löst, können so Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung bereitgestellt werden, die vorteilhafte Eigenschaften bei der Freisetzung der wasserbasierten flüssigen Geschirrreinigungsmittel in die jeweilige Flotte aufweisen.

Das wasserlösliche Hüllmaterial ist vorzugsweise transparent. Unter Transparenz ist im Sinne dieser Erfindung zu verstehen, daß die Durchlässigkeit innerhalb des sichtbaren Spektrums des Lichts (410 bis 800 nm) größer als 20%, vorzugsweise größer als 30%, äußerst bevorzugt größer als 40% und insbesondere größer als 50% ist. Sobald somit eine Wellenlänge des sichtbaren Spektrums des Lichtes eine Durchlässigkeit größer als 20% aufweist, ist es im Sinne der Erfindung als transparent zu betrachten.

Erfindungsgemäße wasserbasierte flüssige Geschirrreinigungsmittel, die in transparenten Umhüllungen bzw. Behältnissen verpackt sind, können als wesentlichen Bestandteil ein Stabilisierungsmittel enthalten. Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind Materialien, die die Reinigungsmittelbestandteile in ihren wasserlöslichen, transparenten Umhüllungen vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszenzfarbstoffe erwiesen.

Besonders geeignete Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind die Antioxidantien. Um unerwünschte, durch Lichteinstrahlung und damit radikalischer Zersetzung verursachte Veränderungen an den Formulierungen zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten. Als Antioxidantien können dabei beispielsweise durch sterisch gehinderte Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole verwendet werden. Weitere Beispiele sind Propylgallat, Butylhydroxytoluol (BHT), Butyl-

hydroxyanisol (BHA), t-Butylhydrochinon (TBHQ), Tocopherol und die langkettigen (C8-C22) Ester der Gallussäure, wie Dodecylgallat. Andere Substanzklassen sind aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenylen-diamine, Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite, Zitronensäuren und Zitronensäurederivate, wie Isopropylcitrat, Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, sogenannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate, wie Ascorbinsäurepalmitat, Organoschwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure mit C₁₋₁₈-Alkanolen, insbesondere C₁₀₋₁₈-Alkanolen, Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autoxidation katalysierende Metallionen, wie z.B. Kupfer, zu komplexieren, wie Nitrolotriessigsäure und deren Abkömmlinge und ihre Mischungen. Antioxidantien können in den Formulierungen in Mengen bis 35 Gew.-%, vorzugsweise bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 und insbesondere von 0,03 bis 20 Gew.-% enthalten sein.

Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer Stabilisierungsmittel sind die UV-Absorber. UV-Absorber können die Lichtbeständigkeit der Rezepturbestandteile verbessern. Darunter sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form langerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, wie beispielsweise das wasserlösliche Benzolsulfonsäure-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(methyl-propyl)-mononatriumsalz (Cibafast® H), in 3-Stellung phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate, die kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 4-Aminobenzoësäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-octyl-ester und 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octoc-

rylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzo-phenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon oder Diethyl Butamido Triazole (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich fein-disperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen

dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

UV-Absorber können in den wasserbasierten flüssigen Geschirreinigungsmitteln in Mengen bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2,0 und insbesondere von 0,03 bis 1 Gew.-% enthalten sein.

Eine weitere bevorzugt einzusetzende Klasse von Stabilisierungsmitteln sind die Fluoreszenzfarbstoffe. Zu ihnen zählen die 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavon-säuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methyl-umbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Hetero-cyclen substituierten Pyranderivate. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Sulfonsäuresalze der Diaminostilben-Derivate, sowie polymere Fluoreszenzstoffe, wie sie in der US 5,082,578 offenbart werden.

Fluoreszenzstoffe können in den Formulierungen in Mengen bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 und insbesondere von 0,03 bis 0,1 Gew.-% enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die vorgenannten Stabilisierungsmittel in beliebigen Mischungen eingesetzt. Die Stabilisierungsmittel werden in Mengen bis 40 Gew.-%, vorzugsweise bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Wie bereits weiter oben erwähnt, können erfindungsgemäße wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel so verpackt werden, daß die Verpackung einerseits wasserlöslich und andererseits dicht schließend, d.h. zur Umgebung hin abgeschlossen ist. Dabei lassen sich erfindungsgemäß zwei Ausführungsformen verwirklichen:

So entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Umfassung(en) abgeschlossen ist/sind und wenigstens ein mit dem wasserbasierten flüssigen Geschirreinigungsmittel nicht reagierendes wasserfreies Gas enthält/enthalten, weiter bevorzugt in einer Menge enthält/enthalten, daß der Gesamtdruck innerhalb der abge-

schlossenen Umfassung(en) über dem Außendruck liegt, noch weiter bevorzugt um mindestens 1 mbar über dem Außendruck liegt. Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen dieser Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten wenigstens ein mit dem wasserbasierten flüssigen Geschirrreinigungsmittel nicht reagierendes wasserfreies Gas in einer solchen Menge, daß der Gesamtdruck innerhalb der abgeschlossenen Umfassung(en) um mindestens 5 mbar, noch weiter bevorzugt um mindestens 10 mbar, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 mbar bis 50 mbar über dem Außendruck liegt. Ganz besonders im Fall der bevorzugten Ausführungsformen mit deutlich über dem Außendruck liegenden Gesamtdruck innerhalb der Umfassung(en) kann ein Zutritt von Feuchtigkeit bzw. Wasser zum Inneren der Umfassung überraschenderweise reduziert bzw. sogar zuverlässig verhindert werden. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter "Außendruck" der Druck verstanden, der auf der Umgebungsseite der Umfassung(en) herrscht und auf das Äußere der Umfassung(en) wirkt, und zwar zum Zeitpunkt des Befüllens der Umfassung mit dem jeweiligen wenigstens einen wasserfreien Gas.

Erfindungsgemäß kann/können die Umfassung(en) entweder ein wasserfreies Gas enthalten oder können mehrere wasserfreie Gase enthalten. In der Praxis ist die Beaufschlagung der Umfassung(en) mit einem Gas aufgrund der damit verbundenen geringeren Kosten bevorzugt. Unter "wasserfrei" wird dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, daß das/die Gas(e) vor der Verwendung in den erfindungsgemäßigen Reinigungsmittel-Portionen sorgfältig getrocknet werden und damit bei Verwendung kein oder nahezu kein Wasser mehr enthalten; ein gegen Null gehender Wassergehalt ist dabei bevorzugt. Der Trockenvorgang kann auf jedem dem Fachmann für diesen Zweck bekannten Weg erfolgen. Ziel ist es, daß die Gase möglichst kein Wasser mehr enthalten, das mit den Komponenten in den Reinigungsmittel-Portionen reagieren könnte und damit zu einer Verschlechterung der Qualität derartiger gegen Feuchtigkeit bzw. Wasser empfindlicher Komponenten führen könnte. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung umfassen als Gas(e) wenigstens ein wasserfreies Gas, das gewählt ist aus der Gruppe N₂, Edelgas(e), CO₂, N₂O, O₂, H₂, Luft, gasförmige Kohlenwasserstoffe, ganz besonders N₂, das überall preiswert verfügbar ist und nach an sich bekannten Methoden vollständig "getrocknet" werden kann. Die genannten Gase sind vorteilhafterweise gegenüber den Komponenten der waschaktiven Zubereitung inert und

werden daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch mitunter als "Inertgase" bezeichnet.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portion ist/sind die Umfassung(en) abgeschlossen und enthalten wenigstens eine Substanz, die bei Reaktion mit Wasser ein mit der/den waschaktiven Zubereitung(en) nicht reagierendes Gas in einer Menge freisetzt, daß der Gesamtdruck innerhalb der geschlossenen Umfassung(en) ansteigt. Von besonderem Vorteil sind solche Reinigungsmittel-Portionen, in denen die in der/den Umfassung(en) enthaltene wenigstens eine Substanz bei Reaktion mit Wasser das wenigstens eine Gas in einer Menge freisetzt, daß der Gesamtdruck innerhalb der geschlossenen Umfassung(en) um mindestens 1 mbar über den Außendruck ansteigt, bevorzugt um mindestens 5 mbar, besonders bevorzugt um einen Wert im Bereich von 5 bis 50 mbar höher liegt als der Außendruck. Diese Ausführungsform ist von besonderem Vorteil dahingehend, daß ihre Herstellung gegenüber derjenigen Ausführungsform, in der das Gas in der abgeschlossenen Umfassung enthalten ist, stark vereinfacht ist, da nur die wenigstens eine Substanz zugegeben werden muß, die bei Kontakt mit Feuchtigkeit/Wasser in der abgeschlossenen Umfassung wenigstens ein Gas erzeugt. Weiter wird etwaige, in die Umfassung eingedrungene Feuchtigkeit gleich von der zur Reaktion mit Wasser befähigten Substanz aufgenommen und umgesetzt und steht daher für eine Verschlechterung der Qualität der Komponenten der waschaktiven Zubereitung nicht mehr zur Verfügung. Denkbar sind auch Mischformen der Reinigungsmittel-Zubereitung, in denen von Anfang an sowohl (wenigstens) ein wasserfreies Gas in der abgeschlossenen Umfassung ist als auch eine mit Wasser zur Reaktion befähigte Substanz enthalten ist. Mit dieser Ausführungsform läßt sich in besonders guter und effizienter Weise die Verschlechterung den Komponenten der erfindungsgemäßen Mittel durch einen Zutritt von Feuchtigkeit oder Wasser verhindern.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die mit Wasser ein Gas freisetzende Substanz Bestandteil der waschaktiven Zubereitung und ist – noch mehr bevorzugt – eine hygroskopische Substanz, die mit den Komponenten der waschaktiven Zubereitung(en) verträglich ist. Dies hat unter anderem den Vorteil, daß diese Substanz(en) Feuchtigkeit oder Wasser dann, wenn diese(s) Zutritt in das Innere der Umfassung erlangt, sofort unter Bildung eines Gases aufnimmt, das den Innendruck innerhalb

der Umfassung auf einen Wert oberhalb des Atmosphärendrucks erhöht und so überraschenderweise den Zutritt weiterer Feuchtigkeit bzw. weiteren Wassers erschwert oder unmöglich macht.

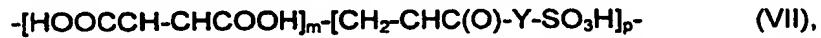
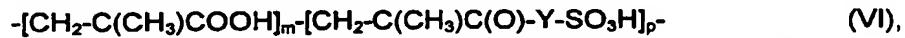
Beispiele solcher Substanzen sind, ohne daß dies als beschränkend zu verstehen ist, Substanzen, die gewählt sind aus der Gruppe gebundenes Wasserstoffperoxid enthaltende Substanzen, -O-O- Gruppen enthaltende Substanzen, O-C-O- Gruppen enthaltende Substanzen, Hydride und Carbide, weiter bevorzugt eine Substanz ist, die gewählt ist aus der Gruppe Percarbonate (besonders bevorzugt Natriumpercarbonat), Persulfate, Perborate, Persäuren, $M_A M_B H_4$, worin M_A für ein Alkalimetall (besonders bevorzugt für Li oder Na) steht (beispielsweise $LiAlH_4$, $NaBH_4$, $NaAlH_4$) und M_B für B oder Al steht, oder $M'_2 C_2$ oder $M'' C_2$, worin M' für ein einwertiges Metall und M'' für ein zweiwertiges Metall steht (beispielsweise CaC_2).

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Reinigungsmittel-Portionen, in denen das in der/den Umfassung(en) enthaltene wasserfreie Gas, mit dem die Umfassung(en) direkt beaufschlagt werden, gewählt ist aus der Gruppe N_2 , Edelgas(e), CO_2 , N_2O , O_2 , H_2 , Luft, gasförmige Kohlenwasserstoffe oder deren Mischungen. Bevorzugtes Gas – oder zumindest eines der bevorzugt verwendeten Gase – ist N_2 , und zwar aufgrund der Tatsache, daß Stickstoff überall preiswert gewinnbar zur Verfügung steht und gut mit herkömmlichen Mitteln getrocknet werden kann bzw. getrocknet bevorratet werden kann.

Ebenfalls bevorzugt sind gemäß der Erfindung solche Reinigungsmittel-Portionen, in denen das innerhalb der Umfassung von der mit Wasser oder Feuchtigkeit reaktiven Substanz gebildete wenigstens eine Gas gewählt ist aus der Gruppe CO_2 , N_2 , H_2 , O_2 , gasförmige Kohlenwasserstoffe wie insbesondere Methan, Ethan, Propan oder eine Mischung mehrerer der genannten Gase. Die genannten Gase sind vorteilhafterweise gegenüber den Komponenten der waschaktiven Zubereitung inert und werden daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch mitunter als "Inertgase" bezeichnet.

Patentansprüche:

1. Flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend
 - a) 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe,
 - b) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus
 - i) ungesättigten Carbonsäuren
 - ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
 - iv) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren
 - c) 5 bis 30 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e).
2. Flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserlösliche Gerüststoffe Phosphate, vorzugsweise Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) enthalten.
3. Flüssige wässrige maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie den oder die wasserlöslichen Gerüststoff(e) in Mengen von 22,5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 27,5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
4. Maschinelle Geschirrspülmittel einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymeren enthält, die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV und/oder V und/oder VI und/oder VII und/oder VIII

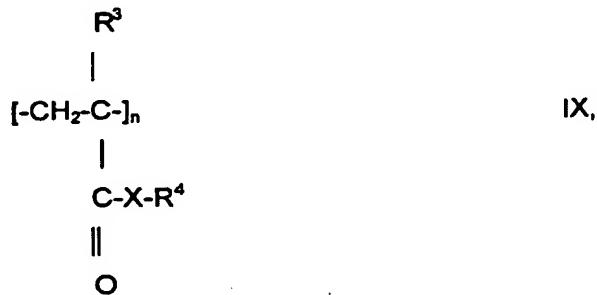


enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwas-

serstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für -O-(CH₂)_n- mit n = 0 bis 4, für -O-(C₆H₄)-, für -NH-C(CH₃)₂- oder -NH-CH(CH₂CH₃)- steht, bevorzugt sind.

5. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie das/die sulfionierte(n) Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.
6. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 22,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 7,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 8 bis 17,5 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e) enthalten.
7. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% nichtwässrige(s) Lösungsmittel, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
8. Maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das/die nichtwässrige(n) Lösungsmittel ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole, Glycerin, Glycerincarbonat, Triacetin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Propylencarbonat, Hexylenglycol, Ethanol sowie n-Propanol und/oder iso-Propanol.
9. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner oder der belagsinhibierenden Polymere enthalten.
10. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%, eines polymeren Verdickungsmittels, vorzugsweise aus der Gruppe der Polyurethane oder

der modifizierten Polyacrylate unter besonderer Bevorzugung von Verdickungsmitteln der Formel IX



in der R^3 für H oder einen verzweigten oder unverzweigten C_{1-4} -Alk(en)ylrest, X für $\text{N}-\text{R}^5$ oder O, R^4 für einen gegebenenfalls alkoxylierten verzweigten oder unverzweigten, evtl. substituierten C_{6-22} -Alk(en)ylrest, R^5 für H oder R^4 und n für eine natürliche Zahl steht, enthalten.

11. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Enzyme und/oder Enzymzubereitungen, vorzugsweise feste und/oder flüssige Protease-Zubereitungen und/oder Amylase-Zubereitungen, in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 bis 4,5 und insbesondere von 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.
12. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Viskosität von 500 bis 5000 mPas, vorzugsweise von 1000 bis 4000 mPas und insbesondere von 1300 bis 3000 mPas, aufweisen.
13. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert einer 1 Gew.-%-igen Lösung der Zusammensetzung in destilliertem Wasser zwischen 7 und 11, vorzugsweise zwischen 8 und 10 und insbesondere zwischen 8,5 und 9,5 liegt.
14. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine oder mehrere redoxaktive Substanzen aus der

Gruppe der Mangan-, Titian-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe enthalten, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

15. Maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind, wobei bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe $MnSO_4$, $Mn(II)$ -citrat, $Mn(II)$ -stearat, $Mn(II)$ -acetylacetonat, $Mn(II)$ -[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , $TiOSO_4$, K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.
16. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe, vorzugsweise ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure enthalten.
17. Maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie unlösliche Zinksalze enthalten, die eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.
18. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt sind, wobei die Umhüllung vorzugsweise ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt und bevorzugt eine Wandstärke von 10 bis 5000 μm , vorzugsweise von 20 bis 3000 μm , besonders bevorzugt von 25 bis 2000 μm und insbesondere von 100 bis 1500 μm aufweist.
19. Maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung einen Beutel aus wasserlöslicher Folie und/oder ein Spritzgußteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfaßt, wobei die Umhüllung vorzugsweise ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugs-

weise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

20. Maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt, wobei Polyvinylalkohole bevorzugt sind, deren Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/07139A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D3/37 C11D1/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 413 727 A (DRAPIER JULIEN ET AL) 9 May 1995 (1995-05-09) column 14, line 45 -column 15, line 11 column 17, line 21 -column 19, line 53 column 26, line 53 -column 27, line 49; claim 1 ---	1-3, 6, 9-14, 16
X	DE 195 16 957 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 14 November 1996 (1996-11-14) page 4, line 25 - line 55 page 6, line 46 - line 68 page 9, line 23 - line 26; claims 1,17,18,20,22; examples W1-W7,W9,W10,R1-R8 --- -/-	1-6, 11

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2002

Date of mailing of the international search report

28/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Giese, H-H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/07139

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 851 022 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 1 July 1998 (1998-07-01) page 2, line 54 -page 3, line 15 page 4, line 39 - line 45 page 8, line 45 - line 47 page 9, line 28 - line 48 page 10, line 34 - line 54 claims 1,9,18,19 ---	1-9,13
X	DE 37 43 739 A (BASF AG) 6 July 1989 (1989-07-06) page 2, line 47 -page 4, line 13; claim 1; examples ---	1-6
A	EP 0 712 810 A (ROHM & HAAS) 22 May 1996 (1996-05-22) page 3, line 24 - line 26 page 4, line 28 - line 37; claims 1,2 ---	1
A	EP 0 530 635 A (BENCKISER GMBH JOH A) 10 March 1993 (1993-03-10) claims 1,2,6,7,10-13 ---	1
A	US 5 691 292 A (FITCH EDWARD PAUL ET AL) 25 November 1997 (1997-11-25) claims 1-8 ---	1
P,A	WO 01 72941 A (NAT STARCH CHEM INVEST (US)) 4 October 2001 (2001-10-04) page 4, line 29 -page 6, line 16 page 9, line 14 - line 20; claims 1,2,4,8,12,13 ---	1
P,A	WO 02 20708 A (UNILEVER PLC ;LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 14 March 2002 (2002-03-14) page 11, line 1 -page 13, line 31; claims 1,2,10,15 ---	1
P,A	WO 02 42408 A (PROCTER & GAMBLE) 30 May 2002 (2002-05-30) claim 1 ---	18-20
P,A	WO 02 16205 A (RECKITT BENCKISER UK LTD (GB)) 28 February 2002 (2002-02-28) claim 1 ---	18-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07139

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5413727	A 09-05-1995	US 5064553 A US 5098590 A US 4801395 A US 4752409 A US 5427707 A AU 632221 B2 AU 7291291 A CA 2038023 A1 EP 0446761 A1 GR 91100120 A , B IE 910817 A1 NO 910964 A NZ 237301 A PL 289391 A1 PT 96998 A AT 118245 T AU 625182 B2 AU 5460790 A CA 2015150 A1 DE 69016696 D1 DE 69016696 T2 DK 398021 T3 EP 0398021 A2 GR 90100382 A NO 902196 A , B , NZ 233564 A PL 285227 A1 PT 94057 A US 5368766 A US 5298180 A US 5395547 A US 5053158 A US 5252242 A US 5202046 A US 5252241 A US 5205953 A US 5229026 A US 5225096 A US 5232621 A US 5246615 A AT 396935 B AT 190087 A AU 612586 B2 AU 7629587 A BE 1002558 A4 BR 8703993 A CH 674016 A5 DE 3724484 A1 DK 170074 B1 ES 2007391 A6	12-11-1991 24-03-1992 31-01-1989 21-06-1988 27-06-1995 17-12-1992 19-09-1991 14-09-1991 18-09-1991 30-06-1992 09-10-1991 16-09-1991 25-09-1992 02-12-1991 31-10-1991 15-02-1995 02-07-1992 22-11-1990 18-11-1990 23-03-1995 05-10-1995 10-07-1995 22-11-1990 10-10-1991 19-11-1990 25-02-1992 28-01-1991 08-01-1991 29-11-1994 29-03-1994 07-03-1995 01-10-1991 12-10-1993 13-04-1993 12-10-1993 27-04-1993 20-07-1993 06-07-1993 03-08-1993 21-09-1993 27-12-1993 15-05-1993 18-07-1991 11-02-1988 26-03-1991 05-04-1988 30-04-1990 18-02-1988 15-05-1995 16-06-1989	
DE 19516957	A 14-11-1996	DE 19516957 A1 AT 176787 T AU 5813396 A BR 9608504 A CA 2218532 A1 CN 1190408 A CZ 9703436 A3	14-11-1996 15-03-1999 29-11-1996 15-06-1999 14-11-1996 12-08-1998 18-02-1998	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07139

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19516957	A		DE 59601316 D1 DK 824553 T3 WO 9635728 A1 EP 0824553 A1 ES 2129973 T3 HU 9900339 A2 PL 323231 A1 TR 9701346 T1 US 6207780 B1	25-03-1999 20-09-1999 14-11-1996 25-02-1998 16-06-1999 28-05-1999 16-03-1998 21-02-1998 27-03-2001
EP 0851022	A	01-07-1998	BR 9706393 A CA 2223559 A1 EP 0851022 A2 US 6210600 B1 ZA 9711160 A	23-11-1999 23-06-1998 01-07-1998 03-04-2001 11-06-1999
DE 3743739	A	06-07-1989	DE 3743739 A1	06-07-1989
EP 0712810	A	22-05-1996	US 5516432 A AT 192999 T AU 690755 B2 AU 3788595 A BR 9505240 A CA 2162450 A1 CN 1144779 A ,B DE 69516976 D1 DE 69516976 T2 EP 0712810 A2 FI 955567 A JP 8224597 A NO 954620 A NZ 280469 A PL 311435 A1 SG 33594 A1 ZA 9509824 A	14-05-1996 15-06-2000 30-04-1998 30-05-1996 16-09-1997 22-05-1996 12-03-1997 21-06-2000 15-02-2001 22-05-1996 22-05-1996 03-09-1996 22-05-1996 24-06-1997 27-05-1996 18-10-1996 29-05-1996
EP 0530635	A	10-03-1993	AT 153056 T DE 59208478 D1 DK 530635 T3 EP 0530635 A2 ES 2100985 T3 GR 3023893 T3	15-05-1997 19-06-1997 29-09-1997 10-03-1993 01-07-1997 30-09-1997
US 5691292	A	25-11-1997	AT 156515 T AU 4024993 A BR 9306243 A CA 2133446 A1 DE 69312924 D1 EP 0636170 A1 JP 7505669 T WO 9321299 A1	15-08-1997 18-11-1993 23-06-1998 28-10-1993 11-09-1997 01-02-1995 22-06-1995 28-10-1993
WO 0172941	A	04-10-2001	AU 4952901 A WO 0172941 A1 US 2001037063 A1	08-10-2001 04-10-2001 01-11-2001
WO 0220708	A	14-03-2002	AU 9375701 A WO 0220708 A1	22-03-2002 14-03-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07139

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0242408	A 30-05-2002	AU 3049802 A AU 3934902 A AU 8060601 A WO 0206438 A1 WO 0242408 A2 WO 0242400 A2 US 2002142931 A1 US 2002142930 A1 AU 3243502 A WO 0242401 A2 US 2002137648 A1 WO 02060757 A2 WO 02060758 A1	03-06-2002 03-06-2002 30-01-2002 24-01-2002 30-05-2002 30-05-2002 03-10-2002 03-10-2002 03-06-2002 30-05-2002 26-09-2002 08-08-2002 08-08-2002
WO 0216205	A 28-02-2002	AU 8232201 A AU 8234101 A AU 8417501 A WO 0216205 A1 WO 0216541 A1 WO 0216222 A1 GB 2368587 A GB 2371552 A GB 2368588 A	04-03-2002 04-03-2002 04-03-2002 28-02-2002 28-02-2002 28-02-2002 08-05-2002 31-07-2002 08-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/07139

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D3/37 C11D1/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 413 727 A (DRAPIER JULIEN ET AL) 9. Mai 1995 (1995-05-09) Spalte 14, Zeile 45 - Spalte 15, Zeile 11 Spalte 17, Zeile 21 - Spalte 19, Zeile 53 Spalte 26, Zeile 53 - Spalte 27, Zeile 49; Anspruch 1 ---	1-3, 6, 9-14, 16
X	DE 195 16 957 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 14. November 1996 (1996-11-14) Seite 4, Zeile 25 - Zeile 55 Seite 6, Zeile 46 - Zeile 68 Seite 9, Zeile 23 - Zeile 26; Ansprüche 1, 17, 18, 20, 22; Beispiele W1-W7, W9, W10, R1-R8 ---	1-6, 11 ---

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis das der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *'&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

18. November 2002

28/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Giese, H-H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/07139

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 851 022 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 1. Juli 1998 (1998-07-01) Seite 2, Zeile 54 -Seite 3, Zeile 15 Seite 4, Zeile 39 - Zeile 45 Seite 8, Zeile 45 - Zeile 47 Seite 9, Zeile 28 - Zeile 48 Seite 10, Zeile 34 - Zeile 54 Ansprüche 1,9,18,19 ---	1-9,13
X	DE 37 43 739 A (BASF AG) 6. Juli 1989 (1989-07-06) Seite 2, Zeile 47 -Seite 4, Zeile 13; Anspruch 1; Beispiele ---	1-6
A	EP 0 712 810 A (ROHM & HAAS) 22. Mai 1996 (1996-05-22) Seite 3, Zeile 24 - Zeile 26 Seite 4, Zeile 28 - Zeile 37; Ansprüche 1,2 ---	1
A	EP 0 530 635 A (BENCKISER GMBH JOH A) 10. März 1993 (1993-03-10) Ansprüche 1,2,6,7,10-13 ---	1
A	US 5 691 292 A (FITCH EDWARD PAUL ET AL) 25. November 1997 (1997-11-25) Ansprüche 1-8 ---	1
P,A	WO 01 72941 A (NAT STARCH CHEM INVEST (US)) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) Seite 4, Zeile 29 -Seite 6, Zeile 16 Seite 9, Zeile 14 - Zeile 20; Ansprüche 1,2,4,8,12,13 ---	1
P,A	WO 02 20708 A (UNILEVER PLC ;LEVER HINDUSTAN LTD (IN); UNILEVER NV (NL)) 14. März 2002 (2002-03-14) Seite 11, Zeile 1 -Seite 13, Zeile 31; Ansprüche 1,2,10,15 ---	1
P,A	WO 02 42408 A (PROCTER & GAMBLE) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Anspruch 1 ---	18-20
P,A	WO 02 16205 A (RECKITT BENCKISER UK LTD (GB)) 28. Februar 2002 (2002-02-28) Anspruch 1 ---	18-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07139

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5413727	A	09-05-1995	US	5064553 A	12-11-1991	
			US	5098590 A	24-03-1992	
			US	4801395 A	31-01-1989	
			US	4752409 A	21-06-1988	
			US	5427707 A	27-06-1995	
			AU	632221 B2	17-12-1992	
			AU	7291291 A	19-09-1991	
			CA	2038023 A1	14-09-1991	
			EP	0446761 A1	18-09-1991	
			GR	91100120 A , B	30-06-1992	
			IE	910817 A1	09-10-1991	
			NO	910964 A	16-09-1991	
			NZ	237301 A	25-09-1992	
			PL	289391 A1	02-12-1991	
			PT	96998 A	31-10-1991	
			AT	118245 T	15-02-1995	
			AU	625182 B2	02-07-1992	
			AU	5460790 A	22-11-1990	
			CA	2015150 A1	18-11-1990	
			DE	69016696 D1	23-03-1995	
			DE	69016696 T2	05-10-1995	
			DK	398021 T3	10-07-1995	
			EP	0398021 A2	22-11-1990	
			GR	90100382 A	10-10-1991	
			NO	902196 A , B,	19-11-1990	
			NZ	233564 A	25-02-1992	
			PL	285227 A1	28-01-1991	
			PT	94057 A	08-01-1991	
			US	5368766 A	29-11-1994	
			US	5298180 A	29-03-1994	
			US	5395547 A	07-03-1995	
			US	5053158 A	01-10-1991	
			US	5252242 A	12-10-1993	
			US	5202046 A	13-04-1993	
			US	5252241 A	12-10-1993	
			US	5205953 A	27-04-1993	
			US	5229026 A	20-07-1993	
			US	5225096 A	06-07-1993	
			US	5232621 A	03-08-1993	
			US	5246615 A	21-09-1993	
			AT	396935 B	27-12-1993	
			AT	190087 A	15-05-1993	
			AU	612586 B2	18-07-1991	
			AU	7629587 A	11-02-1988	
			BE	1002558 A4	26-03-1991	
			BR	8703993 A	05-04-1988	
			CH	674016 A5	30-04-1990	
			DE	3724484 A1	18-02-1988	
			DK	170074 B1	15-05-1995	
			ES	2007391 A6	16-06-1989	
DE 19516957	A	14-11-1996	DE	19516957 A1	14-11-1996	
			AT	176787 T	15-03-1999	
			AU	5813396 A	29-11-1996	
			BR	9608504 A	15-06-1999	
			CA	2218532 A1	14-11-1996	
			CN	1190408 A	12-08-1998	
			CZ	9703436 A3	18-02-1998	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07139

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19516957	A		DE 59601316 D1 DK 824553 T3 WO 9635728 A1 EP 0824553 A1 ES 2129973 T3 HU 9900339 A2 PL 323231 A1 TR 9701346 T1 US 6207780 B1	25-03-1999 20-09-1999 14-11-1996 25-02-1998 16-06-1999 28-05-1999 16-03-1998 21-02-1998 27-03-2001
EP 0851022	A	01-07-1998	BR 9706393 A CA 2223559 A1 EP 0851022 A2 US 6210600 B1 ZA 9711160 A	23-11-1999 23-06-1998 01-07-1998 03-04-2001 11-06-1999
DE 3743739	A	06-07-1989	DE 3743739 A1	06-07-1989
EP 0712810	A	22-05-1996	US 5516432 A AT 192999 T AU 690755 B2 AU 3788595 A BR 9505240 A CA 2162450 A1 CN 1144779 A ,B DE 69516976 D1 DE 69516976 T2 EP 0712810 A2 FI 955567 A JP 8224597 A NO 954620 A NZ 280469 A PL 311435 A1 SG 33594 A1 ZA 9509824 A	14-05-1996 15-06-2000 30-04-1998 30-05-1996 16-09-1997 22-05-1996 12-03-1997 21-06-2000 15-02-2001 22-05-1996 22-05-1996 03-09-1996 22-05-1996 24-06-1997 27-05-1996 18-10-1996 29-05-1996
EP 0530635	A	10-03-1993	AT 153056 T DE 59208478 D1 DK 530635 T3 EP 0530635 A2 ES 2100985 T3 GR 3023893 T3	15-05-1997 19-06-1997 29-09-1997 10-03-1993 01-07-1997 30-09-1997
US 5691292	A	25-11-1997	AT 156515 T AU 4024993 A BR 9306243 A CA 2133446 A1 DE 69312924 D1 EP 0636170 A1 JP 7505669 T WO 9321299 A1	15-08-1997 18-11-1993 23-06-1998 28-10-1993 11-09-1997 01-02-1995 22-06-1995 28-10-1993
WO 0172941	A	04-10-2001	AU 4952901 A WO 0172941 A1 US 2001037063 A1	08-10-2001 04-10-2001 01-11-2001
WO 0220708	A	14-03-2002	AU 9375701 A WO 0220708 A1	22-03-2002 14-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07139

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0242408	A	30-05-2002	AU 3049802 A AU 3934902 A AU 8060601 A WO 0206438 A1 WO 0242408 A2 WO 0242400 A2 US 2002142931 A1 US 2002142930 A1 AU 3243502 A WO 0242401 A2 US 2002137648 A1 WO 02060757 A2 WO 02060758 A1	03-06-2002 03-06-2002 30-01-2002 24-01-2002 30-05-2002 30-05-2002 03-10-2002 03-10-2002 03-06-2002 30-05-2002 26-09-2002 08-08-2002 08-08-2002
WO 0216205	A	28-02-2002	AU 8232201 A AU 8234101 A AU 8417501 A WO 0216205 A1 WO 0216541 A1 WO 0216222 A1 GB 2368587 A GB 2371552 A GB 2368588 A	04-03-2002 04-03-2002 04-03-2002 28-02-2002 28-02-2002 28-02-2002 08-05-2002 31-07-2002 08-05-2002